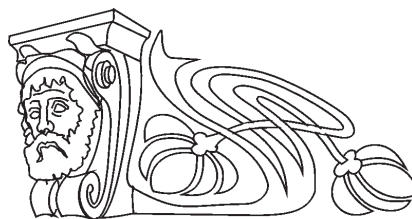




УДК 538.975; 539.231; 539.25; 539.26

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ АРГОНА НА ТЕКСТУРУ И МИКРОСТРУКТУРУ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА, ОСАЖДАЕМЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

А. С. Джумалиев, Ю. В. Никулин



Джумалиев Александр Сергеевич, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории магнитоэлектроники СВЧ, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН; доцент кафедры технологии материалов на базе Саратовского филиала Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, dzhas@yandex.ru

Никулин Юрий Васильевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитоэлектроники СВЧ, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН; доцент кафедры технологии материалов на базе Саратовского филиала Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, yvnikulin@gmail.com

Исследовано влияние давления рабочего газа аргона ($0.13-0.09 \leq P \leq 1$ Па) на микроструктуру и текстуру пленок кобальта, наносимых методом магнетронного распыления на постоянном токе на подложки SiO_2/Si при комнатной температуре. Показано, что при высоких давлениях аргона $P \approx 1-0.22$ Па пленки кобальта обладают столбчатой микроструктурой по толщине, а кристаллическая структура пленок соответствует смешанной кристаллической фазе: гексагональной плотноупакованной (гпу) с текстурой (002) и гранецентрированной кубической (гцк) с текстурой (111). Пленки, полученные при $P \approx 0.13-0.09$ Па, характеризуются кристаллической фазой с гцк кристаллической решеткой с текстурой (200) и неоднородны по толщине – на границе с подложкой в слое толщиной d_c пленки обладают квазиоднородной микроструктурой, а при толщинах $d > d_c$ микроструктура пленки изменяется на «квазистолбчатую».

Ключевые слова: кобальт, тонкие пленки, текстура, микроструктура, магнетронное распыление, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия.

DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-4-254-262

Введение

Разработка методов формирования текстурованных пленок кобальта (Co) представляет значительный практический и фундаментальный интерес [1–14]. Многослойные структуры Co/Cu, Co/Pd [11, 12], обладающие высокой плотностью энергии перпендикулярной магнитной анизотропии, перспективны для создания сред с перпендикулярной записью информации. С фундаментальной точки зрения пленки кобаль-

та представляют интерес в качестве удобной модели для изучения структурно-зависимых магнитных эффектов, а также явлений, чувствительных к энергетическим характеристикам поверхности. Пленки кобальта демонстрируют метастабильные гранецентрированные (гцк) и объемно-центрированные кубические (оцк) кристаллические фазы и стабильные гексагональные плотноупакованные (гпу) фазы в зависимости от условий роста и материала подложки [10]. Использование в качестве спин-поляризационного электрода пленок Co(001) с оцк кристаллической решеткой позволяет поднять туннельное магнитосопротивление структур Co/MgO/Co до 400% [13]. Кроме того, от микроструктурного строения существенно зависят магнитные свойства [1, 5, 7, 8, 10], склонность к окислению [15], а также морфология поверхности [16] пленок.

Отметим, что на формирование микрокристаллической структуры пленок кобальта, осаждаемых на неориентирующие подложки (SiO_2/Si), значительное влияние оказывает выбор метода и режимов осаждения [1–10, 14], а также выбор материала подслоя [2]. Для метода магнетронного распыления [17], широко применяемого для получения пленок Co [1–5, 8–12, 14], наиболее важными параметрами, определяющими кинетику зарождения и формирования пленок и их микрокристаллическую структуру, являются давление рабочего газа P , температура T_s и напряжение смещения U_s подложки. Влияние этих параметров, а также материала подслоя на формирование микроструктуры и текстуры пленок кобальта толщиной $\approx 12-3000$ нм обсуждалось в работах [1–5, 7, 8, 14]. Было показано [1–4, 7], что при $P \approx 133-0.4$ Па и температурах подложки $T_s \approx 25-550^\circ\text{C}$ в пленках Co преимущественно формируются кристаллические фазы Co(002) с гпу кристаллической решеткой (далее по тексту «гпу-Co(002)») и Co(111) с гцк кристаллической решеткой (далее – «гцк-Co(111)»), имеющие наименьшие значения поверхностной энергии [18]. При этом степень текстурированности получаемых пленок определяется выбором материала



подслоя [2]. В работе [14] обсуждалась возможность инициации трехмерного способа роста (по Фолмеру–Веберу) поликристаллических пленок кобальта за счет приложения положительного напряжения смещения к подложке – в таких условиях значительный вклад в кинетику зарождения пленок обусловлен нагревом подложки за счет электронной бомбардировки.

Однако величина поверхностной энергии не всегда является определяющим фактором при формировании выделенной кристаллографической ориентации (текстуры) в пленке. Например, в пленках Co может формироваться менее выгодная по величине поверхностной энергии кристаллическая фаза Co(200) с гцк кристаллической решеткой (далее – «гцк-Co(200)») [1, 4, 7], при этом ее доля в объеме пленки существенно определяется толщиной пленки d и температурой осаждения T_s . Так, в [1, 4] было показано, что в пленках Co толщиной ≈ 123 –300 нм, осаждаемых радиочастотным распылением при температурах подложки $T_s \approx 25$ –550°C и высоких давлениях рабочего газа ($P \approx 133$ и 4 Па), кристаллическая фаза гцк-Co(200) почти не формируется, тогда как в пленках толщиной ≈ 12 –25 нм кристаллическая фаза гцк-Co(200) является доминирующей при температуре подложки $T_s \approx 250$ °C [4], а повышение температуры всего на 50°C приводит к ее исчезновению.

В целом, несмотря на достаточно широкое исследование влияния ростовых условий на формирование микрокристаллической структуры пленок кобальта, осаждаемых магнетронным распылением, возможность изменения текстуры за счет изменения давления рабочего газа на настоящий момент в литературе не обсуждалась. Принимая это во внимание, в данной работе для метода магнетронного распыления на постоянном токе исследованы особенности формирования микрокристаллической структуры пленок кобальта толщиной ≈ 250 нм в диапазоне давлений рабочего газа 0.13 – $0.09 \leq P \leq 1$ Па. Показано, что снижение давления на порядок приводит к смене кристаллической фазы пленок с гпу на гцк и меняет характер микроструктурного строения пленок по толщине.

Эксперимент

Осаждение пленок кобальта осуществлялось с помощью планарной магнетронной распылительной системы на постоянном токе в вакуумном универсальном посту ВУП-5 (ПО «Электрон», Украина) с безмасляной системой

откачки, состоящей из форвакуумного ICP-250C (Anest Iwata, Япония) и турбомолекулярного НВТ-450 (ООО «Призма», Россия) насосов. Предельное остаточное давление в рабочей камере было не более 0.2 мПа, во время напыления $P \approx 0.09$ –1 Па. Измерение давления производилось вакуумметром ионизационно-термопарным ВИТ-2 (завод «Маяк», Россия) с использованием ионизационно манометрического преобразователя ПМИ-2 (ПО «Полярон», Украина) и термопарного манометрического преобразователя ПМТ-2 (ПО «Полярон», Украина). Дополнительный контроль давления осуществлялся при помощи конвекционного вакуумного измерителя KJLC 275 I (Kurt J. Lesker, США). Погрешность измерения давления составляла около 10%.

Для распыления использовались мишени из кобальта чистотой 99.95% (Williams, США) и аргон чистотой 99.998% (ОАО «БКЗ», Россия). Подложка – пластины Si(100) с термически окисленным слоем SiO₂ толщиной 300 нм и среднеквадратичной шероховатостью поверхности $\sigma \approx 0.3$ нм (АО «Телеком-СТВ», Россия) размещалась по центру мишени на расстоянии $L \approx 100$ мм. Подложки подвергались ультразвуковой очистке в ОСЧ ацетоне и изопропанол (ЗАО «Экос-1», Россия) с целью удаления органических поверхностных загрязнений. Непосредственно перед напылением подложки подвергались термическому отжигу в вакууме при $T_a \approx 350$ °C в течение 30 мин с целью обезгаживания и финишной очистки поверхности подложки. Пленки осаждались на «заземленную» подложку (напряжение смещения на подложке $U_s \approx 0$) при $T_s \approx 25$ °C, 0.13 – $0.09 \leq P \leq 1$ Па и $T_s \approx -196$ °C, $P \approx 0.13$ – 0.09 Па. Скорость напыления составляла 9–14 нм/мин при напряжении на мишени $U \approx -500$ В.

Кристаллическая структура пленок изучалась методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», Россия) с фокусировкой по плоскому образцу в геометрии Брэгга-Брентано (схема Θ - 2Θ , Cu-K α излучение, $\lambda \approx 0.15418$ нм). Микроструктура пленок по толщине изучалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Auriga» (Carl Zeiss, Германия). Толщина пленок определялась на профилометре Dectak 150 (Veeco, США) с точностью 5%.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы пленок кобальта толщиной $d \approx 250$ нм, осажденных при различных давлениях рабочего газа P .



Видно, что в пленках, осажденных при высоком давлении $P \approx 1-0.26$ Па, образуется смешанная кристаллическая фаза гпу-Со(002)/гцк-Со(111). Снижение давления аргона до $P \approx 0.22$ Па приводит к формированию в пленке дополнительных кристаллических фаз гпу-Со(101) и гцк-Со(200). При дальнейшем снижении давления до $P \approx 0.13-0.09$ Па, кристаллическая фаза гцк-Со(200) становится доминирующей (см. рис. 1), о чем говорит превышение интенсив-

ности дифракционной линии гцк-Со(200) над интенсивностью линии гпу-Со(101) в 2.5 раза. Изменение кристаллического строения и текстуры пленки с гпу-Со(002)/гцк-Со(111) на гцк-Со(200) при снижении давления рабочего газа обусловлено изменением кинетики зародышеобразования образующейся пленки, которое, в свою очередь, связано с увеличением средней энергии адсорбированных на подложке частиц [17, 19–21].

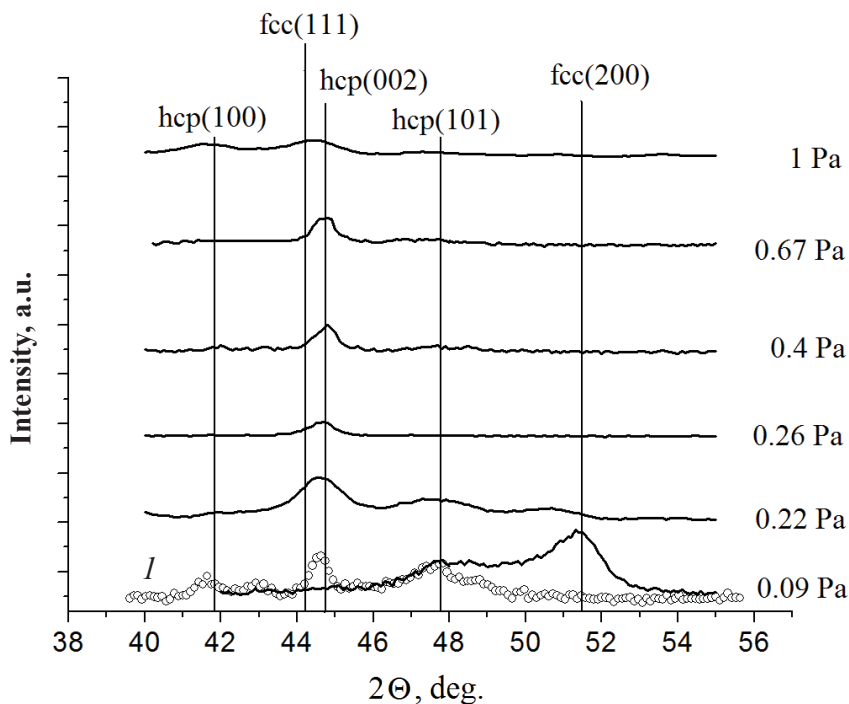


Рис. 1. Дифрактограммы пленок Со, полученных при различном давлении рабочего газа, при температуре подложки $T_s \approx 25^\circ\text{C}$. Кривая 1 – дифрактограмма пленки, выращенной при $T_s \approx -196^\circ\text{C}$, $P \approx 0.13-0.09$ Па. Вертикальными линиями обозначены положения дифракционных линий эталонного порошка Со (база данных Международного центра по дифракционным данным, карточки № 15-0806, 05-0727)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Co films sputtered at different argon pressures at the substrate temperature $T_s \approx 25^\circ\text{C}$. Curve 1 is the diffraction pattern of a film grown at $T_s \approx -196^\circ\text{C}$, $P \approx 0.13-0.09$ Pa. The vertical lines indicate the positions of the diffraction lines of the reference powder Co (database of the International Center of Diffraction Data, cards nos. 15-0806, 05-0727)

На рис. 2 схематично показаны стадии формирования кристаллических плоскостей гцк-Со(200) и гпу-Со(002) (плоскость гцк-Со(111) формируется аналогично гпу-Со(002) [22]).

При низкой средней энергии адатомов Со на подложке ($P \approx 1-0.26$ Па) наибольшей энергией связи из кластеров атомов, образование которых приводит к формированию кристаллитов гпу-Со(002) (или гцк-Со(111)) (рис. 2, а, в), является кластер А из трех атомов, на каждый атом в

котором приходится по 2 одинаковые связи. В процессе роста кластер А может присоединить к себе еще один атом и стать кластером из четырех атомов, расположенных в виде ромба или пирамиды (кластеры В), увеличив тем самым свою энергию связи [21]. Дальнейшее увеличение размеров кластеров В приведет к дальнейшему увеличению энергии связи, увеличению стабильности кластеров [21] и в итоге к образованию кристаллической фазы гпу-Со(002)/гцк-Со(111).

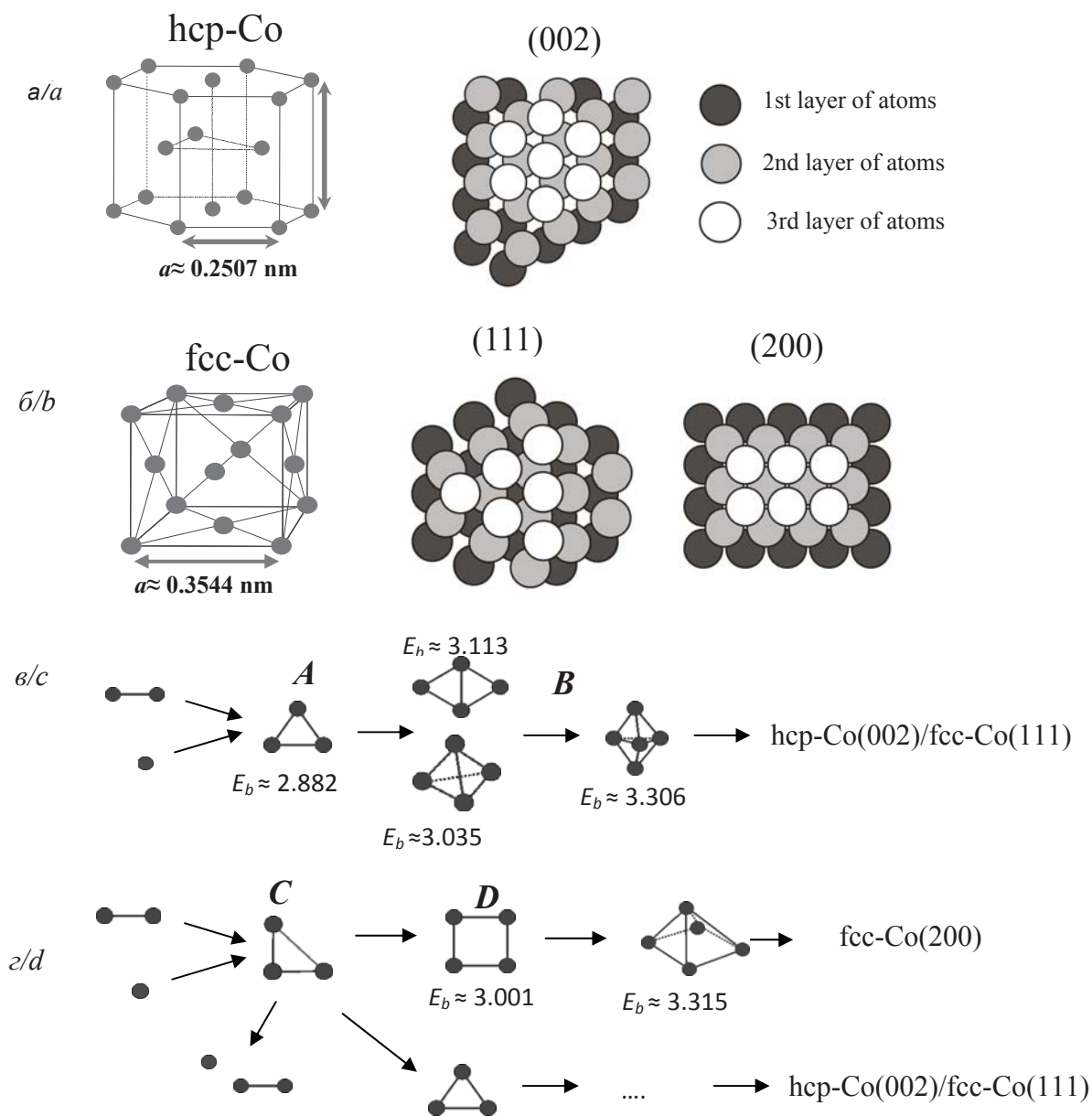


Рис. 2. Изображение гексагональной плотноупакованной (гпу) кристаллической решетки Co (а), гранецентрированной кубической (гцк) решетки Co (б), кристаллографических плоскостей гпу-Co(002), гцк-Co(111) и гцк-Co(200) [22]; этапы образования кластеров, рост которых приводит к формированию текстурированной пленки гпу-Co(002)/гцк-Co(111) (в) и гцк-Co(200) (г). Рядом с изображениями кластеров указаны энергии связи E_b (эВ/атом) [21]

Fig. 2. Image of the hexagonal close-packed (hcp) crystal lattice of Co (a), face-centered cubic (fcc) Co (b) lattice and the crystallographic planes hcp-Co(002), fcc-Co(111) and fcc-Co(200) [22]; the stages of the formation of clusters, the growth of which leads to the formation of a textured film (c) hcp-Co(002)/fcc-Co(111) and (d) fcc-Co(200). Near the images of the clusters, the binding energies E_b (eV/atom) are indicated [21]

При увеличении энергии адатомов на подложке ($P \approx 0.13 - 0.09 \text{ Па}$) одним из наиболее устойчивых кластеров малого размера, формирование и рост которого могут привести к образованию кристаллитов гцк-Co(200), является кластер D из 4-х атомов (рис. 2, г). Такой кластер является менее устойчивым с точки зрения энергии

связи E_b по сравнению с кластером B [21]. Он может распасться на димер и мономер, либо перестроиться в кластер B, либо, до того как распадется, может успеть присоединить к себе один атом Co и стать устойчивым кластером D, дальнейший рост которого приведет к формированию кристаллитов гцк-Co(200).



Таким образом, условием формирования кристаллитов гцк-Co(200) является высокая средняя энергия адатомов по подложке. При высоком давлении рабочего газа кластеры D из-за низкой энергии адсорбированных атомов не успевают зародиться, и в пленке доминирует смешанная кристаллическая фаза гпу-Co(002)/гцк-Co(111).

В качестве подтверждения данного предположения на рис. 1 приведена дифрактограмма пленки, выращенной при $P \approx 0.13-0.09$ Па на подложке, находящейся при температуре жидкого азота $T_s \approx -196^\circ\text{C}$. В этом случае, несмотря на малые потери энергии атомов кобальта в пространстве между мишенью и подложкой ($L \cdot P \approx 10$ Па·мм), из-за низкой температуры подложки следует ожидать снижения энергии адатомов. Из рис. 1 видно, что в этом случае кристаллическая фаза гцк-Co(200) не формируется.

Отметим, что для пленок кобальта формирование доминирующей кристаллической фазы гцк-Co(200) с точки зрения поверхностной энергии (гцк-Co(200): $E_s \approx 3.40$ Дж/м² [18]) является менее выгодным по сравнению с кристаллическими фазами гпу-Co(002) и гцк-Co(111) (гпу-Co(002): $E_s \approx 3.18$ Дж/м²; гцк-Co(111): $E_s \approx 3.23$ Дж/м² [18]). Однако в случае формирования кристаллической фазы гцк-Co(200) при $P \approx 0.13-0.09$ Па и $T_s \approx 25^\circ\text{C}$ минимизация полной энергии пленки и соответственно стабилизация кристаллической фазы гцк-Co(200) может происходить за счет минимизации энергии упругих напряжений [23], возникающих в процессе роста пленки. Принимая во внимание, что для пленок гцк-Co(200) значение модуля Юнга $Y \approx 225$ ГПа меньше, чем для пленок гпу-Co ($Y \approx 307$ ГПа) [9, 24], можно предполагать, что кристаллиты гцк-Co(200) легче поддаются деформациям сжатия или растяжения и тем самым более эффективно минимизируют возникающие в процессе роста пленки упругие напряжения.

Рассмотрим теперь микроструктурное строение пленок, выращенных при различном давлении (рис. 3). Из рис. 3, а, 1, 2 можно видеть, что пленки, полученные при высоком давлении рабочего газа (1–0.26 Па), имеют столбчатую микроструктуру со средним размером зерен 10–16 нм. Такая столбчатая микроструктура формируется в условиях низкой энергии адатомов, когда происходит их быстрая термализация

и формируются кристаллиты малого размера, а их преимущественный рост происходит в направлении поступления атомов [25, 26]. При этом пленки получают пористыми (см. рис. 3, а, б, 1, 2), что может объясняться по аналогии с работой [25] большим числом внедренных атомов рабочего газа при высоком давлении.

Снижение давления рабочего газа до $P \approx 0.13-0.09$ Па способствует увеличению энергии адатомов на подложке, что приводит к увеличению латеральных размеров зерен до 35–60 нм (см. рис. 3, б, 3). Существенная особенность микроструктурного строения таких пленок – формирование «переходного» типа микроструктурного строения (см. рис. 3, а, 3). Видно, что на начальных этапах роста характерно образование квазиоднородной микроструктуры, которая меняется на «квазистолбчатую» при достижении пленкой критической толщины d_c , определяемой условиями осаждения, в частности температурой подложки. При этом пористость пленок становится менее выражена.

Нужно отметить, что «переходный» тип микроструктурного строения пленок по толщине ранее наблюдался для текстурированных пленок Ni(200) с гцк кристаллической структурой [26, 27] и его формирование может быть связано с конкурирующим воздействием на кинетику роста пленки процессов локальной неустойчивости скорости роста из-за эффекта самозатенения и поверхностной диффузии [28].

Таким образом, в работе проведено исследование влияния давления рабочего газа P ($0.13-0.09 \leq P \leq 1$ Па) на микроструктурное строение пленок кобальта толщиной $d \approx 250$ нм, осаждаемых магнетронным распылением на постоянном токе на подложках окисленного кремния при комнатной температуре и нулевом напряжении смещения на подложке. Показано, что при высоких давлениях рабочего газа ($P \approx 1-0.22$ Па) формируются пленки Co со столбчатой структурой по толщине, при этом кристаллическая структура пленок соответствует смешанной кристаллической фазе гпу-Co(002)/гцк-Co(111). Снижение давления рабочего газа до значений $P \approx 0.13-0.09$ Па способствует формированию пленок Co с доминирующей кристаллической фазой гцк-Co(200) с «переходным» типом микроструктурного строения, для которого характерно изменение микроструктуры пленки от квазиоднородной

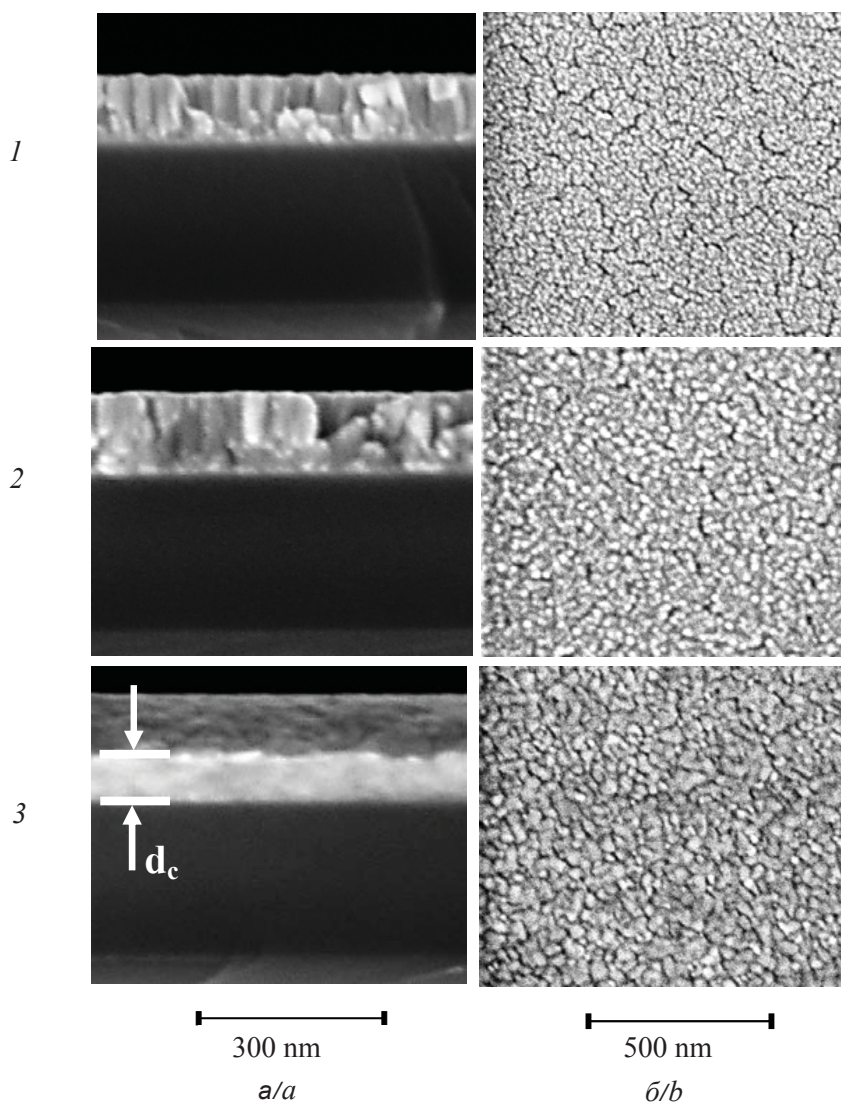


Рис. 3. СЭМ изображения поперечного сечения (а) и поверхности (б) пленок Co, выращенных при $T_s \approx 25^\circ\text{C}$ при различном давлении рабочего газа P: 1 – $P \approx 1$ Па; 2 – $P \approx 0.26$ Па; 3 – $P \approx 0.13\text{--}0.09$ Па

Fig. 3. SEM images of the cross section (a) and the surface (b) of Co films grown at $T_s \approx 25^\circ\text{C}$ under different argon pressure P: 1 – $P \approx 1$ Pa; 2 – $P \approx 0.26$ Pa; 3 – $P \approx 0.13\text{--}0.09$ Pa

к «квазистолбчатой» при достижении критической толщины d_c . Указанное влияние давления на микроструктуру пленок связывается с изменением кинетики зародышеобразования за счет роста подвижности адатомов на подложке при $P \approx 0.13\text{--}0.09$ Па, что, в свою очередь, объясняется изменением режима пролета атомов в пространстве между мишенью и подложкой. Такой механизм влияния давления подтвержден результатами эксперимента по исследованию микроструктурного строения пленок, полученных при $P \approx 0.13\text{--}0.09$ Па на подложках, охлажденных до температуры жидкого азота.

Полученные результаты могут представлять интерес с точки зрения формирования ориентирующего подслоя на подложках окисленного кремния при создании многослойных структур с перпендикулярной магнитной анизотропией на основе пленок кобальта и благородных металлов [11, 12].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-37-60052, 14-07-00549).

Список литературы

1. Sakuma H., Tai H., Ishii K. TEM Analysis of Hcp-Co Films Deposited by Gas Flow Sputtering // Trans. on IEEE. 2008. Vol. 3. P. 375–378. DOI:10.1002/tee.20285.



2. Kitakami O., Okamoto S., Shimada Y. Effect of surface free energy of underlayer materials on crystal growth of Co polycrystalline films // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 6880–6883.
3. Hesemann H. Th., Mullner P., Kraft O., Nowak D., Baker S. P., Finkelstein K., Arzt E. Texture dependence of the martensitic transformation in cobalt thin films // *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48. P. 1129–1133.
4. Morawe Ch., Stierle A., Metoki N., Briihl K., Zabel H. Optimization of sputtered Co films // *JMMM*. 1991. Vol. 102. P. 223–232.
5. Gil W., Görlitz D., Horisberger M., Kötzler J. Magnetoresistance anisotropy of polycrystalline cobalt films: Geometrical-size and domain effects // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72. P. 134401. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.134401.
6. Armanyanov S. Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys // *Electrochimica Acta*. 2000. Vol. 45. P. 3323–3335.
7. Gupta R., Khandelwal A., Avasthi D. K., Nair K. G. M., Gupta A. Phase transitions in Co thin film induced by low energy and high energy ion beam irradiation // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 033902. DOI: 10.1063/1.3294609.
8. Itoh K., Ichikawa F., Ishida Y., Okamoto K., Uchiyama T., Iguchi I. Columnar grain structure in cobalt films deposited obliquely by introducing oxygen during sputtering // *JMMM*. 2002. Vol. 248. P. 112–120.
9. Lee S. B., Kim D.-I., Kim Y., Yoo S. J., Byun J. Y., Han H. N., Lee D. N. Effects of Film Stress and Geometry on Texture Evolution Before and After the Martensitic Transformation in a Nanocrystalline Co Thin Film // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2015. Vol. 46A. P. 1888–1899. DOI: 10.1007/s11661-015-2778-7.
10. Ohtake M., Yabuhara O., Higuchi J., Futamoto M. Preparation and characterization of Co single-crystal thin films with hcp, fcc and bcc structures // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. P. 07C105-1–3.
11. Gottwald M., Lee K., Kan J. J., Ocker B., Wrona J., Tibus S., Langer J., Kang S. H., Fullerton E. E. Ultra-thin Co/Pd multilayers with enhanced high-temperature annealing stability // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. P. 052405.
12. Tsutsumi K., Haan P., Eisenberg M., Monsma D., Lodder J. C. Giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers sputtered with Kr // *JMMM*. 1996. Vol. 156. P. 327–328.
13. Yuasa S., Fukushima A., Kubota H., Suzuki Y., Ando K. Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co(001) electrodes // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 042505. DOI: 10.1063/1.2236268.
14. Chung B.-X., Liu C.-P. Synthesis of cobalt nanoparticles by DC magnetron sputtering and the effects of electron bombardment // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. P. 1437–1440.
15. Pavlova A. Y., Nikulin Y. V., Dzhumaliev A. S., Khivintsev Y. V., Zaharov A. A., Preobrazhensky V. L., Pernod P., Filimonov Y. A. Local anodic oxidation of Ni films with (2 0 0) and (1 1 1) texture // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 347. P. 435–438.
16. Джумалиев А. С., Никулин Ю. В., Филлимонов Ю. А. Формирование текстуры (200) и (110) в пленках железа, полученных магнетронным распылением // Письма в Журнал технической физики. 2013. Т. 39, вып. 21. С. 10–17.
17. Кузьмичев А. И. Магнетронные распылительные системы. Киев: Аверс, 2008. 244 с.
18. Alden M., Skriver H. L., Mirbt S., Johansson B. Surface energy and magnetism of the 3d metals // *Surf. Science*. 1994. Vol. 315. P. 157–172.
19. Somekh R. E. The thermalization of energetic atoms during the sputtering process // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1984. Vol. 2. P. 1285–1291.
20. Walton D. Nucleation of Vapor Deposits // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 37. P. 2182–2188.
21. Ma Q.-M., Xie Z., Wang J., Liu Y., Li Y.-C. Structures, stabilities and magnetic properties of small Co clusters // *Phys. Lett. A*. 2006. Vol. 358. P. 289–296.
22. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
23. Thompson C. V. Structure evolution during processing of polycrystalline films // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000. Vol. 30. P. 159–190.
24. Tromans D. Elastic anisotropy of hcp metal crystals and polycrystals // *IJRRAS*. 2011. Vol. 6, № 4. P. 462–483.
25. Priyadarshini B. G., Aich S., Chakraborty M. Structural and morphological investigations on DC-magnetron sputtered nickel films deposited on Si (100) // *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. P. 2860–2873.
26. Джумалиев А. С., Никулин Ю. В., Филлимонов Ю. А. Влияние полярности напряжения смещения подложки на текстуру, микроструктуру и магнитные свойства пленок Ni, получаемых магнетронным распылением // ФТТ. 2016. Т. 58, вып. 6. С. 1206–1215.
27. Джумалиев А. С., Никулин Ю. В., Филлимонов Ю. А. Магнетронное осаждение тонких пленок Cu(200) на подложки Ni(200)/SiO₂/Si // ЖТФ. 2014. Т. 84, вып. 7. С. 152–155.
28. Karunaisiri. R. P. U., Bruinsma R., Rudnick J. Thin-films growth and shadow instability // *Phys. Rev. Lett.* 1989. Vol. 62. P. 788–791.

Образец для цитирования:

Джумалиев А. С., Никулин Ю. В. Влияние давления аргона на текстуру и микроструктуру пленок кобальта, осаждаемых магнетронным распылением // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2017. Т. 17, вып. 4. С. 254–262. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-4-254-262.



Influence of Argon Pressure on Texture and Microstructure of Cobalt Films Produced by Dc-Sputtering

A. S. Dzhumaliev, Yu. V. Nikulin

Alexandr S. Dzhumaliev, ORCID 0000-0002-5242-3369, Saratov branch of the Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38, Zelenaya Str., Saratov, 410019, Russia, dzhas@yandex.ru

Yury V. Nikulin, ORCID 0000-0003-2957-5468, Saratov branch of the Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38, Zelenaya Str., Saratov, 410019, Russia, yvnikulin@gmail.com

Background and Objectives: The development of methods of textured Co film formation is of practical interest in the field of creating media with perpendicular recording of information or lateral spin-valve structures. Despite a rather wide study of the growth conditions effects on the microcrystalline structure of sputtered cobalt films, the possibility of changing the texture and microstructure via a change of the gas pressure has not been discussed. The purpose of this study is to show that for dc-sputtering the decrease of argon pressure P from 1 Pa to 0.13–0.09 Pa leads to the radical change in the microcrystalline structure of Co films. **Materials and Methods:** Textured cobalt films were dc-sputtered on SiO_2/Si substrates at $0.13\text{--}0.09 \leq P \leq 1$ Pa and room temperature without substrate bias. The microcrystalline structure of the films was studied using the X-ray diffraction and the scanning electron microscopy techniques. **Results:** At $P \approx 1\text{--}0.22$ Pa the cobalt films are formed with mixed crystalline phase: hexagonal close-packed (hcp) with (002) texture and face-centered cubic (fcc) with (111) texture and columnar microstructure. The reduction of the pressure to $P \approx 0.13\text{--}0.09$ Pa (collision-free movement of sputtered atom from to produce the target to the substrate) leads to the formation of fcc Co films with (200) texture and nonuniform microstructure: at $d < d_c$ film shows the “quasi-homogeneous” microstructure and at $d > d_c$ microstructure becomes “quasi-columnar”. Decreasing P to the level 0.13–0.09 Pa is a technologically simple way of formation of cobalt films with fcc crystalline structure and (200) texture at room substrate temperature. Co(200) films with fcc crystalline structure can be applied in the field of creating an orienting underlayer to produce multilayered structures with perpendicular magnetic anisotropy or lateral spin-valve structures based on cobalt.

Key words: cobalt, thin films, texture, microstructure, x-ray diffraction, sputtering, scanning electron microscopy.

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Researches (projects nos. 16-37-60052, 14-07-00549).

References

1. Sakuma H., Tai H., Ishii K. TEM Analysis of Hcp-Co Films Deposited by Gas Flow Sputtering. *Trans. on IEEE*, 2008, vol. 3, pp. 375–378. DOI: 10.1002/tee.20285.
2. Kitakami O., Okamoto S., Shimada Y. Effect of surface free energy of underlayer materials on crystal growth of Co polycrystalline films. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, pp. 6880–6883.
3. Hesemann H. Th., Mullner P., Kraft O., Nowak D., Baker S. P., Finkelstein K., Arzt E. Texture dependence of the martensitic transformation in cobalt thin films. *Scripta Materialia*, 2003, vol. 48, pp. 1129–1133.
4. Morawe Ch., Stierle A., Metoki N., Brihl K., Zabel H. Optimization of sputtered Co films. *JMMM*, 1991, vol. 102, pp. 223–232.
5. Gil W., Görlitz D., Horisberger M., Kötzler J. Magneto-resistance anisotropy of polycrystalline cobalt films: Geometrical-size and domain effects. *Phys. Rev. B.*, 2005, vol. 72, pp. 134401. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.134401.
6. Armyanov S. Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys. *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, pp. 3323–3335.
7. Gupta R., Khandelwal A., Avasthi D. K., Nair K. G. M., Gupta A. Phase transitions in Co thin film induced by low energy and high energy ion beam irradiation. *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, pp. 033902. DOI: 10.1063/1.3294609.
8. Itoh K., Ichikawa F., Ishida Y., Okamoto K., Uchiyama T., Iguchi I. Columnar grain structure in cobalt films deposited obliquely by introducing oxygen during sputtering. *JMMM*, 2002, vol. 248, pp. 112–120.
9. Lee S. B., Kim D.-I., Kim Y., Yoo S. J., Byun J. Y., Han H. N., Lee D. N. Effects of Film Stress and Geometry on Texture Evolution Before and After the Martensitic Transformation in a Nanocrystalline Co Thin Film. *Metallurgical and materials Transactions A*, 2015, vol. 46A, pp. 1888–1899. DOI: 10.1007/s11661-015-2778-7.
10. Ohtake M., Yabuhara O., Higuchi J., Futamoto M. Preparation and characterization of Co single-crystal thin films with hcp, fcc and bcc structures. *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 109, pp. 07C105.
11. Gottwald M., Lee K., Kan J. J., Ocker B., Wrona J., Tibus S., Langer J., Kang S. H., Fullerton E. E. Ultrathin Co/Pd multilayers with enhanced high-temperature annealing stability. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, pp. 052405.
12. Tsutsumi K., Haan P., Eisenberg M., Monsma D., Lodder J. C. Giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers sputtered with Kr. *JMMM*, 1996, vol. 156, pp. 327–328.
13. Yuasa S., Fukushima A., Kubota H., Suzuki Y., Ando K. Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co / MgO / Co magnetic tunnel junctions with bcc Co(001) electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, pp. 042505. DOI: 10.1063/1.2236268.
14. Chung B.-X., Liu C.-P. Synthesis of cobalt nanoparticles by DC magnetron sputtering and the effects of electron bombardment. *Materials Letters*, 2004, vol. 58, pp. 1437–1440.
15. Pavlova A. Y., Nikulin Y. V., Dzhumaliev A. S., Khivintsev Y. V., Zaharov A. A., Preobrazhensky V. L., Pernod P., Filimonov Y. A. Local anodic oxidation of Ni films with (200) and (111) texture. *Appl. Surf. Science*, 2015, vol. 347, pp. 435–438.



16. Dzhumaliev A. S., Nikulin Yu. V., Filimonov Yu. A. The Formation of the (200) and (110) Textures in Iron Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Tech. Phys. Letters*, 2013, vol. 39, no. 11, pp. 938–941.
17. Kuzmichev A. I. *Magnetronniye raspilitelniye sistemi* [Magnetron sputtering systems]. Kiev, Avers, 2008. 244 p. (in Russian).
18. Alden M., Skriver H. L., Mirbt S., Johansson B. Surface energy and magnetism of the 3d metals. *Surf. Science*, 1994, vol. 315, pp. 157–172.
19. Somekh R. E. The thermalization of energetic atoms during the sputtering process. *J. Vac. Scien. Technol. A*, 1984, vol. 2, pp. 1285–1291.
20. Walton D. Nucleation of Vapor Deposits. *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 37, pp. 2182–2188.
21. Ma Q.-M. Xie Z., Wang J., Liu Y., Li Y.-C. Structures, stabilities and magnetic properties of small Co clusters. *Phys. Lett. A.*, 2006, vol. 358, pp. 289–296.
22. Kittel Ch. *Vvedenie v fiziku tverdogo tela* [Introduction to Solid State Physics]. Moscow, Nauka, 1978. 792 p. (in Russian).
23. Thompson C. V. Structure evolution during processing of polycrystalline films. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, vol. 30, pp. 159–190.
24. Tromans D. Elastic anisotropy of hcp metal crystals and polycrystals. *IJRRAS*, 2011, vol. 6, no. 4, pp. 462–483.
25. Priyadarshini B. G., Aich S., Chakraborty M. Structural and morphological investigations on DC-magnetron sputtered nickel films deposited on Si (100). *J. Mater. Sci.* 2011, vol. 46, pp. 2860–2873.
26. Dzhumaliev A. S., Nikulin Yu. V., Filimonov Yu. A. Effect of Bias Voltage Polarity of a Substrate on the Texture, Microstructure, and Magnetic Properties of Ni Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Physics of the Solid State*, 2016, vol. 58, no. 6, pp. 1247–1256.
27. Dzhumaliev A. S., Nikulin Yu. V., Filimonov Yu. A. Magnetron Sputtering of thin Cu(200) films on Ni(200)/SiO₂/Si substrates. *Tech. Phys.*, 2014, vol. 59, no. 7, pp. 1097–1100.
28. Karunaisiri R. P. U., Bruinsma R., Rudnick J. Thin-films growth and shadow instability. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, vol. 62, pp. 788–791.

Cite this article as:

Dzhumaliev A. S., Nikulin Yu. V. Influence of Argon Pressure on Texture and Microstructure of Cobalt Films Produced by dc-Sputtering. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 4, pp. 254–262 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-4-254-262.
